

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-224962

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/42  
 B01D 53/94  
 B01J 29/035  
 B01J 29/44  
 B01J 37/02  
 B01J 37/03

(21)Application number : 2000-331244

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : HIRATA HIROTO  
TSUJI SHINJI

(30)Priority

Priority number : 11346501 Priority date : 06.12.1999 Priority country : JP

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING CATALYST BY USING SUPERCRITICAL FLUID AND CATALYST OBTAINED THEREBY**

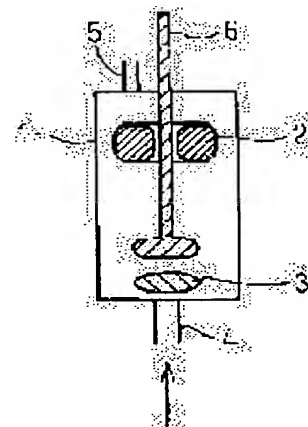
(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a catalyst having high-degree uniformity of a catalytic component by depositing the catalytic component on a carrier having minute pores and to provide the catalyst having high-degree uniformity of the catalytic component deposited on the carrier.

**SOLUTION:** This method for manufacturing the catalyst comprises contacting a supercritical fluid, in which a catalytic component raw material is dissolved, with the carrier to immobilize the catalytic component raw material on the carrier, preferably, by making good use of hydrolysis of the catalytic component raw material by the water adsorbed on the carrier. In the concrete, the method comprises contacting the supercritical fluid such as CO<sub>2</sub> with the carrier such as meso-porous silica and  $\gamma$ -alumina in a pressure-resistance vessel, hydrolyzing the catalytic component raw material by the water adsorbed in the pores of the carrier to immobilize the catalytic component raw material on the carrier, releasing the supercritical state and firing the catalytic component raw material-immobilized carrier.

図 2

超臨界流体を用いた固定装置



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-224962  
(P2001-224962A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/42	Z A B	B 0 1 J 23/42	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		29/035	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 29/035		29/44	A
29/44		37/02	1 0 1 C
37/02	1 0 1	37/03	A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-331244(P2000-331244)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)

(31) 優先権主張番号 特願平11-346501

(32) 優先日 平成11年12月6日 (1999. 12. 6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 平田 裕人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 辻 慎二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界流体を用いる触媒の製造方法及び得られた触媒

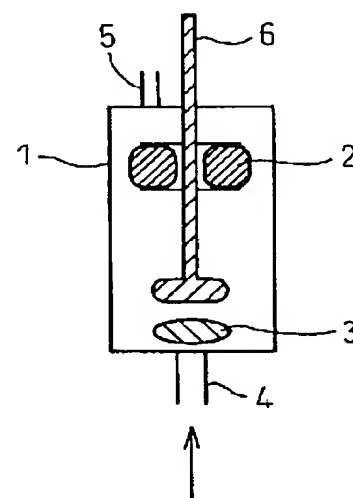
(57) 【要約】

【課題】 微細な細孔を有する担体に触媒成分を高度に均一性を有して担持させる方法、及び触媒成分が高度に均一性を有して担持された触媒を提供する。

【解決手段】 触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させ、触媒成分原料を担体に固定することを特徴とする触媒の製造方法である。好ましくは、この接触工程において、担体に吸着された水による触媒成分原料の加水分解を利用して、触媒成分原料を担体に固定し、CO<sub>2</sub>の超臨界流体を用い、耐圧容器内で、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させ、担体の細孔構造内の吸着水によって触媒成分原料を加水分解させ、それにより触媒成分原料を担体に固定し、次いで、超臨界状態を解除し、その触媒成分原料が固定された担体を焼成する。また、超臨界流体を用いて触媒成分が担体に担持されてなる触媒が提供され、担体はメソポーラスシリカ、 $\gamma$ -アルミナ等であることができる。

図 2

超臨界流体を用いた固定装置



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させ、触媒成分原料を担体に固定することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 前記接触において、担体に吸着された水による触媒成分原料の加水分解を利用して、触媒成分原料を担体に固定する請求項1に記載の触媒の製造方法。

【請求項3】 二酸化炭素の超臨界流体を用いる請求項1又は2に記載の触媒の製造方法。

【請求項4】 耐圧容器内で、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させ、担体の細孔構造内の吸着水によって触媒成分原料を加水分解させ、それにより触媒成分原料を担体に固定し、次いで、超臨界状態を解除し、その触媒成分原料が固定された担体を焼成する、各工程を含むことを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項5】 触媒成分原料を溶解した超臨界流体を、担体を入れた前記耐圧容器に導入する請求項4に記載の触媒の製造方法。

【請求項6】 超臨界流体を用いて触媒成分が担体に担持されてなることを特徴とする触媒。

【請求項7】 メソポーラスシリカの細孔内部に触媒成分が担持されてなることを特徴とする触媒。

【請求項8】 メソポーラスシリカの細孔内部に貴金属の触媒成分と助触媒成分が担持されてなることを特徴とする触媒。

【請求項9】 前記助触媒成分がセリウム－ジルコニウム複合酸化物である請求項8に記載の触媒。

【請求項10】 請求項1～5のいずれかに記載の方法により得られる請求項7～9のいずれかに記載の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒の製造方法に関するものであり、より詳しくは、微細な細孔を有する担体に触媒成分が高度な均一性を有して担持された排気ガス浄化用触媒の製造方法及びその方法によって得られた触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車等の排気ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の浄化作用を有する三元触媒が広く使用されている。この三元触媒は、一般に、アルミナ、アルミナ－シリカ、ゼオライト等からなる担体に、白金、ロジウム、パラジウム等のような貴金属の触媒成分を担持させて構成される。

【0003】このような排気ガス浄化用触媒において、担体は、排気ガスと触媒成分が広い接触面積を有する必要性から、比表面積の高いものが使用され、白金等の触媒成分は、先ず触媒成分の前駆体として担体に吸着又は含浸されて固定され、次いで焼成して担体に担持される。触媒成分原料としては、一般に、白金ジニトロジア

ンミン水溶液等の貴金属薬液が使用され、それを大気圧下で担体に吸着又は含浸させて固定する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる吸着又は含浸方法では、比表面積の高いγ-アルミナやゼオライト等の表面全体にわたって均一に貴金属薬液を固定することは極めて困難である。即ち、こうした貴金属薬液は、例えば、表面に微細な凹凸のあるγ-アルミナ等の細孔の深部まで容易に到達することはできず、また、ゼオライト等の直線的に延在する細孔の内部まで容易に到達することはできず、特に、これらの細孔の入口近傍により多くの貴金属薬液が固定されるといった性向がある。

【0005】このため、得られる触媒において、触媒成分の担持量に濃淡が生じ、触媒成分が利用効率が低いといった問題がある。また、この担持量の濃淡は、例えば、白金を触媒成分とした三元触媒については、自動車を長時間連続運転したときに生じる高温雰囲気下での白金粒子のシンタリングの原因の1つと考えられる。

【0006】さらに、新しい触媒を開発するにおいても、微細な細孔に触媒成分を担持させることが技術的に困難であることから、細孔の吸着等の性質を利用した触媒の開発が妨げられているといった問題がある。したがって、本発明は、微細な細孔を有する担体に触媒成分を高度に均一性を有して担持させる方法、及び触媒成分が高度に均一性を有して担持された触媒を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させ、担体に触媒成分を固定することを特徴とする触媒の製造方法によって達成される。即ち、本発明は、超臨界流体を触媒成分の担持に利用し、触媒成分を担体の表面全体に高度な均一性を有して担持させる発明である。この均一性は、超臨界流体が触媒成分原料に高い溶解性と高い拡散性を提供し、それにより、触媒成分原料が細孔の深部又は内部まで一定濃度で到達できることによる。

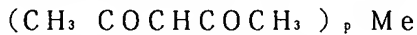
【0008】本発明の方法によれば、触媒成分が高度に均一性を有して担持されることから、触媒成分の利用効率の高い触媒を提供することができる。さらに、極めて微細な細孔の内部まで触媒成分が均一に担持された触媒が得られることから、その細孔による吸着等の効果と触媒成分の効果とを併せて有する触媒を提供することができる。

## 【0009】

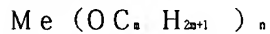
【発明の実施の形態】本発明で使用する超臨界流体は、特に限定する必要はなく、任意の超臨界流体が使用可能である。例えば、二酸化炭素、亜酸化窒素、フロン13、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ヘキサン、メタノール、エタノール、ベンゼン、ト

ルエン、アンモニア、水等の、図1に示すようなそれぞれ固有の臨界温度と臨界圧力を越えた条件下で得られる超臨界流体が使用可能である。また、超臨界流体を形成する成分は、単一成分には限定されず、混合物であってもよい。ここで、好ましくは、取扱いの容易性とコストの面から、二酸化炭素が使用される。

【0010】触媒成分原料としては、触媒成分を提供することができ、上記の超臨界流体に溶解させることができる任意のものが使用可能である。例えば、化学式：



で表されるアセチルアセトナート、あるいは化学式：



で表されるアルコキシド等が使用可能であり、ここで、Meは、Pt、Au、Pd、Rh、Si、Al、Zr、Ce、Ti、W、Ga、Mo、Nb、Sn、Hf、K、Na、Ca、Ba等であり、 $p=1\sim 4$ 、好ましくは $m=1\sim 4$ 、 $n=1\sim 5$ である。

【0011】具体的には、白金アセチルアセテート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>Pt、パラジウムアセチルアセテート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>Pd、ロジウムアセチルアセテート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>3</sub>Rh、ジルコニウムアセチルアセテート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>Zrのようなアセチルアセテート、チタンプロポキシドTi( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub>、タングステンエトキシドW( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>6</sub>のようなアルコキシドが挙げられ、この他、ビスアセテートトリフェニルフォスフェートパラジウム[( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pd( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )<sub>2</sub>、パラジウムアセテート( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>Pd等も使用可能である。

【0012】触媒成分原料を超臨界流体に溶解させるのは、例えば、触媒成分原料を入れた耐圧容器内の雰囲気、を、単に超臨界流体に置き換えることによって行うことができ、併せて機械的攪拌手段を利用して超臨界流体を攪拌することで、溶解を促進することができる。なお、本発明でいう触媒成分原料の「溶解」とは、触媒成分原料を含んだ超臨界流体が、1つの相として観察されることを意味する。

【0013】ここで、触媒成分原料を超臨界流体に溶解させるのに、触媒成分原料と超臨界流体の組み合わせによっては、例えば、10時間を上回る時間を要することがある。この場合、別な圧力容器内で予め触媒成分原料を超臨界流体に溶解させ、その耐圧容器から、担体を入れた耐圧容器に、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を導入することで、工程に要する時間を短縮することができる。また、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を、担体を入れた耐圧容器に連続的に流通させて接触させることも、工程を簡略化する上で有効である。

【0014】次いで、この触媒成分原料を溶解した超臨界流体を担体に接触させることで、触媒成分原料を担体に「固定」する。この触媒成分原料の固定は、一般に、

担体表面のイオンの作用等による吸着等によって行うことができる。この場合、例えば、担体を入れた耐圧容器内に、触媒成分原料を溶解した超臨界流体を導入し、その超臨界流体を担体に接触させることによって、触媒成分原料を担体に固定することができ、併せて機械的攪拌手段を利用して超臨界流体を攪拌することで、固定を促進することができる。

【0015】即ち、上記のようなアセチルアセテート等の触媒成分原料を溶解した超臨界流体を、担体の表面に接触させることで、その触媒成分原料を吸着等によって固定させ、次いで超臨界流体を除去した後に、その場に触媒成分原料を残存させることができる。

【0016】ここで、触媒成分原料として、加水分解性を有し、かつ加水分解されると超臨界流体に不溶性になる性質を有するものを使用することで「固定」を促進することができる。このような性質の触媒成分原料を選択すると、超臨界流体に溶解した触媒成分原料は、水を含む担体の表面に到達するとその場で不溶性となり、次いで超臨界流体を除去した後に、その超臨界流体に同伴されることなく、その場に安定して固定させることができる。

【0017】γ-アルミナやゼオライト等を担体として用いると、これらは水に対する親和性が高いことから、必要に応じて予め適切に調湿しておくことにより、細孔の深部又は内部まで水を吸着することができ、その吸着水を利用することで、より高度な均一性を有した触媒成分の担持を確保することが可能となる。なお、この担体の吸着水を利用して触媒成分を固定する場合、二酸化炭素のように臨界温度が100℃未満のものを超臨界流体として使用することが適切である。

【0018】この超臨界流体を用いる方法では、約180m<sup>2</sup>/gのように高い比表面積を有し、極めて微細な細孔を有するγ-アルミナのような材料でも、担体として用いて触媒成分を均一に担持することが可能である。γ-アルミナは、表面に極めて微細な凹凸を有することでかかる高い比表面積を有するが、通常の含浸では、この凹凸の深部まで触媒成分を担持することは困難である。

【0019】また、この超臨界流体を用いる方法では、表面から内部に極めて微細な直径の細孔が延在する材料でも、担体として用いて触媒成分を均一に担持することが可能である。例えば、メソポーラスシリカのような直径1~10nm(ナノメートル)の細孔が直線状の一次的に、又は直線状の細孔が途中から枝分かれして三次的に延在する材料であり、具体的には、ゼオライトMCM-41、FSM-16等である。かかる微細な直線状の細孔を有する材料は、通常の含浸では、この細孔の内部まで触媒成分を担持することは困難である。

【0020】このような担体に超臨界流体を用いて触媒成分を担持するにおいて、担体をγ-アルミナとし、触

10

20

30

40

50

媒成分を貴金属の例えば白金とすれば、白金が担体上に均一に担持されることから、高温雰囲気下での白金粒子のシンタリングが抑制された高い耐久性を有する排気ガス浄化触媒を提供することができる。また、例えば、微細な細孔直径を有するゼオライトを担体とし、触媒成分を貴金属の例えばパラジウムとすれば、ゼオライトの細孔による炭化水素吸着性能とパラジウムの炭化水素浄化性能を併せて有する、排気ガス中の炭化水素の浄化に高い性能を有する排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【0021】また、本発明の方法では、こうした触媒成分と併せて、超臨界流体を用いて助触媒成分を担持することができる。この助触媒成分は、例えば、排気ガス中の $\text{NO}_x$ を一時的に吸蔵するアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、また、排気ガス中の炭化水素の浄化に適する、 $\text{O}_2$  ストレージ性能を有する $\text{Ce-Zr}$  複合酸化物であり、触媒成分の作用を助長する成分ある。これらの助触媒成分は、触媒成分と同様に、上記のアセチルアセトナートやアルコキシド等から選択された適切な化合物を原料とし、担体に担持することができる。

【0022】こうした触媒成分と助触媒成分を担体に固定するには、触媒成分原料と助触媒成分原料を超臨界流体に溶解させ、上記のように担体に接触させて、触媒成分原料と助触媒成分原料を担体に一緒に固定する、あるいは、触媒成分原料と助触媒成分原料のいずれか一方を担体に固定し、下記のようにして焼成して担持した後、他方の原料を固定することにより行うこともできる。

【0023】このようにして触媒成分原料、又は触媒成分原料と助触媒成分原料が固定された担体は、次いで焼成され、触媒成分を担体に担持することができる。担体に接触することによって固定された触媒成分原料は、吸着によって固定された場合は原料のアセチルアセトナート等の形態であり、また、加水分解によって固定された場合は水酸化物の形態を有することがあり、これらは、この焼成工程によって最終的な触媒成分や助触媒成分にすると同時に、担体に強固に担持することができる。この焼成時の温度や雰囲気等の条件は、触媒成分や触媒の用途に応じて任意に選択することができるが、一般に、 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ の酸化性又は非酸化性雰囲気下で行われる。

#### 【0024】

##### 【実施例】実施例1

図2を参照して説明する。 $500\text{cc}$ の耐圧容器(1)に、予め相対湿度80%の室温大気雰囲気下に24時間置いて水分率2%に調湿しておいた担体の $\gamma$ -アルミナ粉末(比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )と、表1に示した貴金属量に対応する触媒成分原料(白金アセチルアセトナート)を入れて密閉した。担体(2)の $\gamma$ -アルミナ粉末と触媒成分原料(3)の位置は、 $\text{CO}_2$ 超臨界流体の入口(4)側に触媒成分原料を配置し、出口(5)側に担体を配

置した。

【0025】この耐圧容器を $80^\circ\text{C}$ まで加熱した後、 $80^\circ\text{C}$ の $\text{CO}_2$ を耐圧容器に導入し、 $4.0\text{MPa}$ まで昇圧して超臨界状態を形成した。この超臨界状態を4時間保持し、その間、耐圧容器内の $\text{CO}_2$ 流体を攪拌翼(6)によって機械的に攪拌した。次いで、耐圧容器を室温まで冷した後、圧力を解放して、触媒成分原料が固定された $\gamma$ -アルミナ粉末の試料を取り出した。化学分析の結果、白金アセチルアセトナートが白金水酸化物に変化していることが確認され、白金アセチルアセトナートが $\gamma$ -アルミナ粉末の吸着水によって加水分解されたものと判断された。

【0026】この試料を電気炉内の $500^\circ\text{C}$ の大気雰囲気下で1時間焼成し、白金が担持された $\gamma$ -アルミナ粉末の触媒を得た。この操作を、耐圧容器内に仕込む触媒成分原料の量を変え、3通りの触媒を得た(試料1~3)。透過型電子顕微鏡観察(TEM)とエネルギー分散型分光分析(EDX)の結果、試料1~3の触媒は、いずれも白金が細孔の深部まで均一な厚さで存在していることが確認された。

##### 【0027】実施例2

この例は、触媒成分原料が既に溶解した超臨界流体を、担体を入れた耐圧容器に導入する態様を示す。実施例1で用いたのと同じ耐圧容器に担体の $\gamma$ -アルミナ粉末(比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を入れた。次いで、その耐圧容器に、触媒成分原料の白金アセチルアセトナートが溶解した $80^\circ\text{C}$ で $4.0\text{MPa}$ の超臨界流体を入れて密閉し、実施例1と同様に、攪拌しながらその条件下に4時間置いた。この操作を、超臨界流体に溶解させた触媒成分原料の量を変え、3通りの触媒を得た(試料4~6)。

##### 【0028】実施例3

実施例2の $\gamma$ -アルミナ粉末に代えてゼオライト(ZSM5)を用いた以外は実施例2と同様にして2通りの触媒(試料7~8)を得た。

##### 【0029】実施例4

この例は、コージェライト製モノリスにコートされた担体に触媒を担持する態様を示す。実施例2の $\gamma$ -アルミナ粉末に代えて、上記の $\gamma$ -アルミナ粉末もしくはゼオライト(ZSM5)又はこれらの両者がコートされた $50\text{cc}$ のコージェライト製モノリスを耐圧容器に入れ、次いで、実施例2と同様にして触媒成分原料の白金アセチルアセトナートが溶解した $80^\circ\text{C}$ と $4.0\text{MPa}$ の超臨界流体をその耐圧容器に導入し、実施例2と同様にして3通りの触媒(試料9~11)を得た。

##### 【0030】比較例1

この例は、超臨界流体を使用しない通常の担持法を示す。実施例1と同量の触媒成分原料(白金アセチルアセトナート)を有機溶剤イソプロピルアルコールに溶解し、その溶液中に $50\text{cc}$ の $\gamma$ -アルミナ粉末(比表面積1

10

20

30

40

50

80m<sup>2</sup>/g)を添加して常圧室温下で4時間攪拌した。次いで、真空加熱によって有機溶剤を除去した後、実施例1と同様に、500℃で焼成して比較用触媒を得た(試料12~13)。

#### 【0031】—触媒性能の評価(1)—

各触媒試料を、直径約1mmのペレットにし、このペレット触媒を、下記のモデルガス雰囲気(ストイキ)で1000℃×5時間の耐久熱処理を施した。

ガス組成: 2000ppmCO+670ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>  
+1000ppmNO+3500ppmO<sub>2</sub>+14.7\*10

\*%CO<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O (残余:N<sub>2</sub>)

【0032】その耐久熱処理した各ペレット触媒2gに、同じモデルガス雰囲気(ストイキ)を6リットル/分で流通させ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を50%浄化する温度(以下「T50」と称する。)によって評価した。なお、実施例4の触媒試料9~11については、モノリス基材上に保持した状態で、これらの耐久熱処理とT50の測定を行った。

#### 【0033】

【表1】

	試料	触媒組成		初期浄化性能 (℃)	耐久熱処理後 浄化性能 (℃)
		貴金属	触媒担体		
実施例1	1	Pt換算値で1wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で99wt%	251	315
	2	Pt換算値で2wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で98wt%	250	312
	3	Pt換算値で10wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で90wt%	245	297
実施例2	4	Pt換算値で1wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で99wt%	250	308
	5	Pt換算値で2wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で98wt%	248	303
	6	Pt換算値で10wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で90wt%	241	300
実施例3	7	Pt換算値で2wt%	ZSM5で98wt%	231	298
	8	Pt換算値で10wt%	ZSM5で90wt%	223	302
実施例4	9	Pt換算値で2wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で98wt%	247	313
	10	Pt換算値で2wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZSM5 98wt%	244	281
	11	Pt換算値で2wt%	ZSM5で98wt%	230	304
比較例	12	Pt換算値で2wt%	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で98wt%	254	362
	13	Pt換算値で2wt%	ZSM5で98wt%	234	405

【0034】表1に示した評価結果より、実施例1~4の11通りの触媒は、比較例1の触媒よりも耐久熱処理後のT50が顕著に低く、超臨界流体を用いた担持による耐久性能の向上が明らかに分かる。また、同じ担体と同じ白金担持量の実施例の試料2、試料5、及び試料9と、比較例の試料12を対比し、実施例の試料7及び試料11と比較例の試料13を対比して、いずれも実施例の方が初期のT50が低いことから、超臨界流体を使用して得た触媒が初期浄化性能においても優れることが分かる。

【0035】また、実施例1と実施例2を対比して、T50が同等であることから、別な耐圧容器で超臨界流体に予め触媒成分原料を溶解して担体に接触させることは、何ら触媒性能に悪影響を及ぼさないことが分かる。また、実施例4のT50は、実施例1~3と対比して遜色ないことから、モノリロに担体をコートした状態でも、本発明の方法が適用可能なことが分かる。

#### 【0036】実施例5

実施例1で用いたと同様な耐圧容器(1)の中に、担体(2)として30gのメソポーラスシリカ(FMS-16)を、助触媒成分原料(3)として15.05gのセリウム(III)アセチルアセトナート・3水和物と14.95gのジルコニウム(IV)アセチルアセトナートを入れ(Ce/Zr=1/1のモル比)、これに溶媒として50gのアセトンを加えて密閉した。この耐圧容器にCO<sub>2</sub>を導入して150℃まで加熱し、30MPaに昇圧して超臨界状態を形成し、この状態を24時間保持した。次いで、耐圧容器を室温まで冷した後、圧力を解放して、助触媒成分原料が細孔の内側に固定されたメソポーラスシリカを取り出した。

【0037】この試料を電気炉内の600℃の大気雰囲気下で5時間焼成し、細孔内部にCe-Zr複合酸化物層が担持されたメソポーラスシリカを得た。このメソポーラスシリカを担体(2)の位置に戻し、圧力容器(1)の

中に触媒成分原料(3)として5.0gのパラジウム(II)アセチルアセトナートを入れ、これに溶媒として50gのアセトンを加えて密閉した。

【0038】次いで、この耐圧容器にCO<sub>2</sub>を導入して150℃まで加熱し、30MPaに昇圧して超臨界状態を形成し、この状態を24時間保持した。次いで、耐圧容器を室温まで冷した後、圧力を解放して、触媒成分原料が固定された、Ce-Zr複合酸化物層担持メソポーラスシリカを得た。この試料を電気炉内の450℃の大気雰囲気下で2時間焼成し、メソポーラスシリカにPdとCe-Zr複合酸化物層が担持された本発明の触媒を得た。元素分析の結果、この触媒中にPdが2.25質量%含まれていた。また、TEMとEDXによる分析の結果、メソポーラスシリカの細孔の内部までCe-Zr複合酸化物層が約0.5~1nmの厚さで形成されており、パラジウムがその細孔内部に約1nmの粒子径で点在していることが観察された。

#### 【0039】実施例6

セリウム(III)アセチルアセトナート・3水和物とジルコニウム(IV)アセチルアセトナートを固定した後、次に焼成過程を行わずにそのまま触媒成分原料を固定した以外は実施例5と同様にして、メソポーラスシリカにPdとCe-Zr複合酸化物層が担持された本発明の触媒を得た。元素分析の結果、この触媒中にPdが2.61質量%含まれていた。

#### 【0040】実施例7

実施例5における5.0gのパラジウム(II)アセチルアセトナートに代えて2.5gの白金(II)アセチルアセトナートを用いた以外は実施例5と同様にして、メソポーラスシリカにPtとCe-Zr複合酸化物層が担持された本発明の触媒を得た。元素分析の結果、この触媒中にPtが2.63質量%含まれていた。

#### 【0041】実施例8

実施例6における5.0gのパラジウム(II)アセチルアセトナートに代えて2.5gの白金(II)アセチルアセトナートを用いた以外は実施例6と同様にして、メソポーラスシリカにPtとCe-Zr複合酸化物層が担持された本発明の触媒を得た。元素分析の結果、この触媒中にPtが3.03質量%含まれていた。

#### 【0042】比較例2

実施例5における15.05gのセリウム(III)アセチルアセトナート・3水和物と14.95gのジルコニウム(IV)アセチルアセトナートを50gのアセトンに溶解させたもの(Ce/Zr=1/1のモル比)をそのまま蒸発乾固し、これを電気炉内の600℃の大気雰囲気下で5時間焼成してCe-Zr複合酸化物の粉末を得た。これに硝酸パラジウム溶液を、パラジウムの濃度が2.25質量%になるように含浸し、450℃で2時間焼成して、Ce-Zr複合酸化物の粉末にPdが担持された比較例の触媒を得た。

#### 【0043】比較例3

パラジウムの担持量が2.61質量%となるように調製した以外は比較例2と同様にして、Ce-Zr複合酸化物の粉末にPdが担持された比較例の触媒を得た。

#### 【0044】比較例4

比較例2と同様にして得たCe-Zr複合酸化物(Ce/Zr=1/1のモル比)に、ジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を使用して、白金を濃度が2.63質量%となるように担持し、450℃で2時間焼成して、Ce-Zr複合酸化物の粉末にPtが担持された比較例の触媒を得た。

#### 【0045】比較例5

白金の濃度が3.03質量%となるように調製した以外は比較例4と同様にして、Ce-Zr複合酸化物の粉末にPtが担持された比較例の触媒を得た。

#### 【0046】一触媒性能の評価(2) -

実施例5~8、及び比較例2~4の各触媒試料を、直径約2~3mmのペレットにし、このペレット触媒の各1.0gを、下記のガス組成(1)と(2)が2分間周期で繰り返す1000℃の雰囲気下に8時間曝す耐久試験に供した。

ガス組成(1) : 10% H<sub>2</sub> O + 5% O<sub>2</sub> (残余 : N<sub>2</sub>)

ガス組成(2) : 10% H<sub>2</sub> O + 5% H<sub>2</sub> (残余 : N<sub>2</sub>)

【0047】この耐久試験に供した触媒と、調製後の初期触媒の各1.0gに、下記のモデルガス雰囲気を6リットル/分で流通させ、CH<sub>4</sub>が50%浄化される温度T50を測定した。

ガス組成 : 4000ppm CH<sub>4</sub> + 400ppm NO + 6.0% CO<sub>2</sub> + 10% O<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> O (残余 : N<sub>2</sub>)

この調製後の初期触媒と耐久試験後の触媒のCH<sub>4</sub>のT50をそれぞれ図3と図4に示す。

#### 【0048】一結果より -

図3と図4の結果から分かるように、本発明の触媒は、初期と耐久後のいずれもCH<sub>4</sub>浄化性能が高いことが分かる。この理由は、メソポーラスシリカの細孔がCH<sub>4</sub>を吸着し、その細孔内部に存在する触媒成分がそのCH<sub>4</sub>の酸化を促進するといった、細孔の吸着作用と触媒作用の相乗効果が発現したためと考えられ、微細な細孔の内部に触媒成分と助触媒成分が共存する触媒構造によるものと考えられる。

【0049】なお、図5は、あくまで模式的な図であるが、本発明のメソポーラスシリカの細孔内部にパラジウム等の触媒成分とCe-Zr複合酸化物層等の助触媒成分が担持されてなる状態を例示する。

#### 【0050】

【発明の効果】比表面積の高い担体の表面の全体にわたって、又は微細な細孔の内部まで触媒成分を担持することができ、耐久性能等の性能が改良された触媒を提供することができる。



## 【図面の簡単な説明】

【図1】超臨界状態を形成する領域を示す $\text{CO}_2$ の状態図である。

【図2】超臨界状態の $\text{CO}_2$ を用いて触媒成分原料を担体に担持する装置の概略図である。

【図3】 $\text{CH}_4$ の初期浄化性能を比較したグラフである。

【図4】 $\text{CH}_4$ の耐久試験後の浄化性能を比較したグラフである。

\*

【図1】

図1

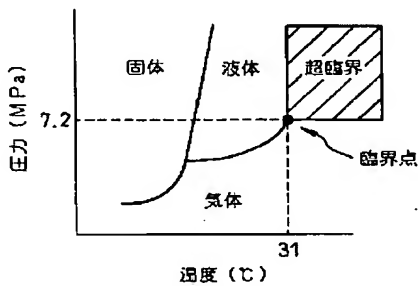
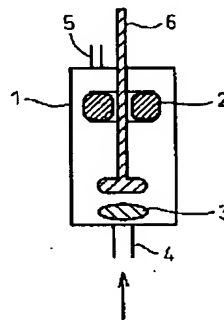
 $\text{CO}_2$ の状態図

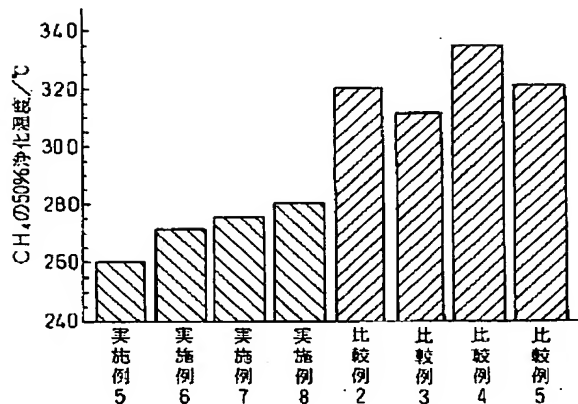
図2

超臨界流体を用いた固定装置



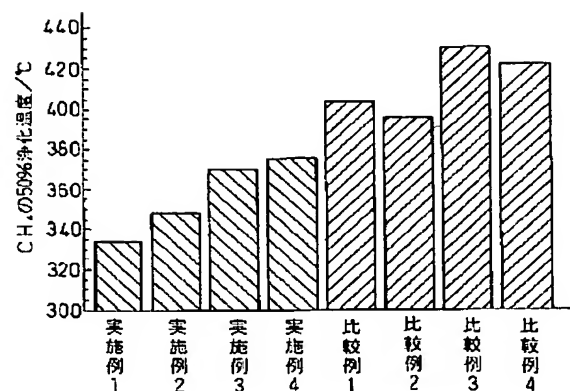
【図3】

図3

初期の $\text{CH}_4$  50%浄化温度

【図4】

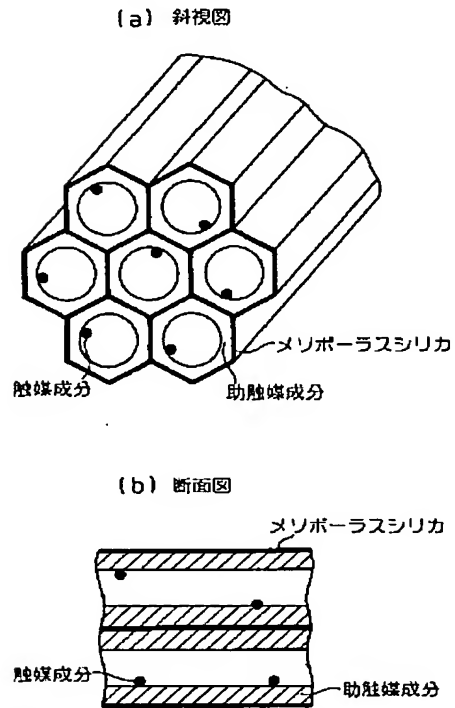
図4

耐久後の $\text{CH}_4$  50%浄化温度



【図5】

図5 本発明の触媒の構造を例示する模式図



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B01J 37/03

識別記号

F I  
B01D 53/36

テーマコード(参考)  
104A

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 ABO5 BAO2Y  
BA03X BAO6X BAO8X BA11X  
BA15Y BA17Y BA18Y BA19X  
BA21Y BA24Y BA26Y BA27Y  
BA30X BA31X BA33Y BA34Y  
BA41X BA42X BB01 EA04  
4G069 AA03 AA08 AA09 BAO1A  
BA01B BAO2A BAO2B BAO7A  
BA07B BA13A BA16A BA27C  
BB02A BB02B BB06A BB06B  
BC02A BC02C BC03A BC03C  
BC09A BC09C BC13C BC16C  
BC17A BC17C BC22A BC22C  
BC33A BC33C BC43A BC43B  
BC43C BC50A BC50C BC51A  
BC51B BC51C BC52A BC52C  
BC55A BC55C BC59A BC59C  
BC60A BC60C BC69A BC71A  
BC71C BC72A BC72B BC72C  
BC75A BC75B BC75C BD05A  
BD05C BE06C BE11C CA02  
CA03 CA09 EDO6 FA02 FB08  
FB16 FB18 FB30 FB79 FC02  
FC10 ZA11A ZA11B ZA35A  
ZA35B ZF05A ZF05B